

CO₂ 활성화법에 의한 대나무 활성탄 제조와 CO₂ 흡착 특성

박영철[†] · 조광주 · 최주홍

경상대학교 화학공학과, 공학연구원
660-701 경남 진주시 가좌동 900
(2004년 8월 25일 접수, 2004년 11월 18일 채택)

Production and CO₂ Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Bamboo by CO₂ Activation Method

Young-Cheol Bak[†], Kwang-Ju Cho and Joo-Hong Choi

Department of Chemical Engineering/Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
900, Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea
(Received 25 August 2004; accepted 18 November 2004)

요 약

대나무를 원료로 이산화탄소를 활성화제로 한 기상 활성화법에 의하여 대나무 활성탄을 제조하고, 이 대나무 활성탄의 CO₂ 흡착 특성을 실험하였다. 국내 산청산 대나무를 탄화온도 900 °C에서 열분해 하여 대나무 숯을 만든 후 배치형 튜브 반응기 내에서 활성화 온도 750-900 °C, 이산화탄소 주입비 5-30 cm³/g-char · min, 활성화 유지시간 2-5 시간의 변화 조건에서 활성화 실험을 하였다. 제조된 활성탄은 수율이 측정되고 요오드 흡착력, 메틸렌 블루 흡착력과 비표면적 및 세공분포 등의 물리적 특성이 분석되었다. CO₂ 흡착 실험은 열중량 분석기를 사용하여 흡착온도 20-80 °C, CO₂ 농도 5-90% 변화 조건에서 행하였다. 활성화 온도와 활성화 시간이 증가됨에 따라 요오드 흡착력(680.8-1480.1 mg/g)과 메틸렌 블루 흡착력(23.5-220 mg/g)은 증가하였다. 그리고 CO₂ 가스 주입량의 증가시 18.9 cm³/g-char · min 까지는 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 흡착력이 증가하였으나, 그 이상에서는 과도한 반응으로 수율의 급격한 감소와 함께 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 흡착력이 감소하였다. 대나무 활성탄 특성 분석에서 중간세공과 거대세공 부피가 0.65-0.91 cm³/g으로 나타나 생물활성탄공정에 유리하게 사용될 수 있다. 대나무 활성탄의 CO₂ 흡착 실험에서는 흡착온도 20 °C, CO₂ 농도 90%에서 최대 106 mg/g-A.C.의 CO₂를 물리흡착 하였다. 5회 반복 실험시 CO₂ 흡착 특성 변화는 없었다.

Abstract – The activated carbon was produced from Sancheong bamboo by carbon dioxide gas activation methods. The carbonization of raw material was conducted at 900 °C, and CO₂ activation reactions were conducted under various conditions: activation temperatures of 750-900 °C, flow rates of carbon dioxide 5-30 cm³/g-char-min, and activation time of 2-5 h. The yield, adsorption capacity of iodine and methylene blue, specific surface area and pore size distribution of the prepared activated carbons were measured. The adsorption capacity of iodine (680.8-1450.1 mg/g) and methylene blue (23.5-220 mg/g) increased with increasing activation temperature and activation time. The adsorption capacity of iodine and methylene blue increased with the CO₂ gas quantity in the range of 5-18.9 cm³/g-char-min. But those decreased over those range due to the pore shrinkage. The specific volume of the mesopore and macropore of bamboo activated carbon were 0.65-0.91 cm³/g. Because of this large specific volume, it can be used to the biological activated carbon process. Bamboo activated carbon phisically adsorbed the CO₂ of maximum 106 mg/g-A.C in the condition of 90% CO₂ and adsorption temperature of 20 °C. The CO₂ adsorption ability of bamboo activated carbon was not changed in the 5 cyclic test of desorption and adsorption.

Key words: Bamboo, Activated Carbon, CO₂ Activation Methol, CO₂ Adsorption

1. 서 론

전 세계적인 기상 이변 원인의 하나로 지구 온난화 현상이 지목되고 있다. 지구 온난화에 기여하는 가스는 CFCs, 메탄, 질소산화

물, CO₂, 수증기 등이 있다. 이들 가스 중 지구 온난화에 미치는 기여도를 지구온난화 잠재력으로 정의하며 CO₂의 잠재력 지수가 다른 가스에 비하여는 낮지만 CO₂ 배출량이 많으므로 대표적인 지구 온난화 가스로 규제의 대상이 되고 있다[1]. 따라서 CO₂ 저감과 분리 이용 및 회수 처리에 관하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 혼합 가스 중 CO₂를 분리 회수하는 기술로는 흡식법과 건식법이 있고,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

건식법은 활성탄소나 제올라이트 등의 흡착제를 이용한 PSA 공정 등의 상온 공정과 고온 흡착제에 의한 흡착 분리 공정, 유·무기 분리를 이용한 막분리 공정 등의 고온 공정으로 구분된다.

MgO, CaO, 알루미나 등은 고온흡착제로 사용되고[2], 탄소계 흡착제와 제올라이트계 흡착제는 250 °C 이하에서 사용된다[3]. 탄소계 흡착제로는 활성탄이 많이 사용되고 있다. 활성탄은 유기성 물질을 탄화하여 고정탄소를 얻고 생성된 기공을 활성화 과정을 통하여 보다 확대시킨 다공성 탄소체이다. 사용용도에 따라 수처리, 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상용과 기체의 흡착에 적합한 기상용으로 분류될 수 있고, 입자의 크기 및 성상에 따라 입상, 분말, 성형, 활성섬유 등으로 구분할 수 있다[4]. 활성탄이 높은 흡착력을 가지기 위해서는 넓은 표면적과 잘 발달된 세공부피가 요구된다. 일반적으로 기상용 활성탄은 미세세공이 발달되어 있으며 셀룰로오스 성분으로 이루어진 식물질이 주 원료로 사용된다. 반면에 액상용 활성탄은 석탄이나 식물체를 원료로 하여 제조한 최를 분쇄한 후 점결제와 혼합성형 후 다시 활성화 공정을 거치므로 기상용에 비하여 중간과 거대세공이 더욱 발달되어 있다. Lee 등[5]과 Yoon 등[6]은 무연탄을 원료로 활성탄을 제조하였고, Ko와 Ahn[7]은 왕겨를 이용하여 활성탄을 제조하였다. 또한 참나무[8], 아자열매껍질[9], 유카리나무[10] 등 여러 가지 원료를 사용하여 활성탄을 제조하였다. 활성탄은 원료의 탄화 및 활성화 과정을 통하여 제조되는데, 활성화방법으로는 산화성 기체인 수증기[5, 11], 이산화탄소[11, 12] 등을 이용하는 가스활성화법과 KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ 등을 사용하는 약품활성화법[8]이 있다.

본 연구에서는 목재에 비하여 생산속도가 높고 석탄계에 비하여 매년 생산이 가능한 바이오 매스 자원이며 국내산 자원의 활용이라는 측면에서 유리한 국내산 대나무를 원료로 하여 지구 온난화 가스인 CO₂를 이용하여 활성탄을 제조하는 실험과 제조된 대나무 활성탄의 CO₂ 흡착 특성에 관한 기초실험을 하였다.

2. 실험

2-1. 원료 특성

활성탄 제조를 위하여 국내의 산청 지방에서 자생하는 대나무를 원료로 사용하였으며, 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 대나무의 탄소 함량은 50% 이하로서 석탄계 활성탄 원료의 탄소 함량(70% 이상)보다 적다는 것을 알 수 있다. 하지만, 대나무 최는 세포의 크기가 크고 간격이 넓어 많은 공극을 가질 수 있고, 활성탄 제조시 성능에 악영향을 미치는 것으로 알려진 회분을 아주 적게 포함하고 있어 활성탄을 제조하기에 유리한 점으로 작용하게 된다.

2-2. 실험장치 및 실험방법

2-2-1. 대나무 활성탄 제조

대나무 최를 활성화시키는 장치로 회분식 고정층 반응기를 사용

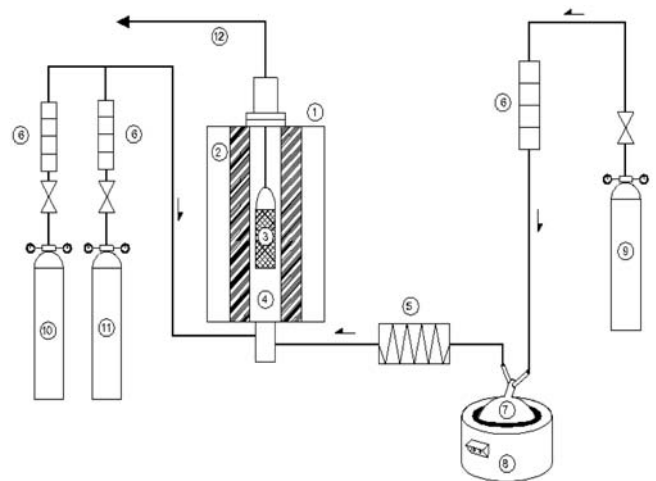


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 1. Furnace | 7. Water bottle |
| 2. Adiabatic block | 8. Heating mantle oil bath |
| 3. Sample basket | 9. N ₂ cylinder |
| 4. Reactor | 10. CO ₂ cylinder |
| 5. Heating tape | 11. N ₂ cylinder |
| 6. Flow meter | 12. Vent |

하였으며, 그 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 활성탄 제조 반응기는 내경 43 mm, 길이 1,100 mm STS 304 재질의 관을 사용하여 제작하였다. 튜브 외부는 3 kW Lindberg 튜브형 전기로(LHTF322C)가 설치되어 온도가 조절되었고, 최 시료가 담기는 바스켓은 60 mesh 스테인리스 그물망을 사용하여 지름 30 mm, 길이 160 mm인 실린더형으로 만들었다. 먼저, 900 °C 질소가스 분위기에서 대나무를 대량으로 2시간 동안 탄화시켜 탄화조건이 동일한 대나무 최를 제조하였다. 대나무 최를 0.5-3 mm로 파쇄하여 시료 바스켓에 약 30 g을 충전시켜 활성화 반응에 사용하였다. 최가 담긴 바스켓을 반응기에 주입하고, 불활성 분위기를 만들기 위하여 3 cm³/g-char·min의 질소를 흘려주면서 설정된 활성화 온도에 도달할 때까지 전기로를 10 °C/min로 가열하였다. 활성화 온도에 도달하게 되면, CO₂ 기체를 공급하여 시료를 활성화시켰다. 활성화 유지 시간이 경과한 후 CO₂ 기체와 열원 공급을 중단하고, 산화 방지를 위하여 질소를 주입하면서 200 °C 이하로 냉각시켜 활성탄을 제조하였다. 냉각된 활성탄을 반응기에서 꺼낸 후 데시케이트 속에서 상온으로 냉각시킨 후 활성탄 성능시험[13] 및 특성분석을 하였다. 활성화 반응 조건 실험은 활성화 온도 750-900 °C, CO₂ 기체 주입속도 5-30 cm³/g-char·min, 활성화 유지시간 2-5시간 범위에서 행하였다.

2-2-2. 활성탄의 CO₂ 흡착

실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이 사용되었다. 무게 측정의 한계 범위는 0.2 µg까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 1,000 mg까지 측정할 수 있다.

실험에 사용된 기체는 분위기 기체로 He(99.99%), 반응기체로 CO₂(99.99%)이며 각각의 질량유량계를 거쳐 예비 혼합 후 반응기로 들어간다. 미량의 수분제거를 위하여 Drierite(CaSO₄)를 유량계 유입 전에 설치하였다.

예비 실험에서 구한 초기 반응속도의 변화가 없는 실험 범위인 입경 100/200 mesh의 대나무 활성탄 시료 약 10 mg을 시료 접시에 올려놓고 상온에서 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 He과 교체하기 위하여 He 기체를 100 cm³/min 유속으로 1시간가량

Table 1. Analysis of raw material

Proximate analysis, wt.% (as received basis)				Ultimate analysis, wt.% (dry basis)			
F. C.	V. M.	ash	moisture	C	H	O	N
38.7	46.1	1.2	14.0	45.5	6.9	47.2	0.4

Oxygen by difference(F. C.: Fixed Carbon, V. M.: Volatile Matter)

흘러보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 가온속도 10 °C/min로 250 °C까지 비등온으로 가열시킨 후, 250 °C에서 90분 간 유지시켜 활성탄 속의 수분이나 흡착질을 제거하였다.

He 기체 분위기 속에서 상온으로 냉각시킨 후 다시 반응기의 온도를 흡착 실험 온도까지 올리기 시작하여 실험 온도까지 완전히 도달하면 실험 농도의 CO₂ 가스를 주입하여 흡착을 시작하고 시료가 항량에 도달할 때까지 등온에서 실험을 계속하였다.

흡착에서 반응 온도의 영향을 살펴보기 위하여 일정한 농도의 CO₂ 조건에서 20, 40, 60, 80 °C에서 등온흡착 실험이 행하여졌고, CO₂ 농도에 대한 영향은 일정한 흡착온도 조건에서 CO₂ 농도 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 90% 변화 조건에서 실험하였다.

흡착 반응성 실험의 경우 He 분위기에서 250 °C까지의 비등온 탈착 반응과 CO₂ 농도 30%, 흡착온도 60 °C 조건에서 등온 흡착실험을 연속적으로 5회 시행하였다.

2-3. 활성탄 성능 분석방법

시료 좌 주입 무게와 활성화 후 무게를 이용하여 활성탄의 수율을 계산하였다. 대나무의 원소분석에는 원소분석기(FISONS, EA 110)가 사용되었다. 활성탄 특성분석에서 KS M1802[13] 활성탄 시험 방법에 따라 요오드 흡착력(adsorption capacity of iodine, Iodine number, Iodine No.) 실험과 메틸렌 블루 흡착력(adsorption capacity of methylene blue, Methylene Blue number, MB No.) 실험을 하였다. 세공특성은 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77 °K에서 질소 흡착실험에 의하여 BET 비표면적(BET specific surface area, Surface area), 미세 세공부피(pore volumes) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였다. 중간 및 거대 세공의 경우 mercury porosimetry(Micromeritics, AutoPore 9500)를 이용하여 측정하였다. 표면 세공 형상은 주사전자 현미경(JEOL, JSM-6400)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 대나무활성탄 제조

900 °C에서 탄화시킨 대나무 좌는 표면적 90-100 m²/g 값을 가졌다. 이 대나무 좌를 시료로 하여 850 °C에서 이산화탄소 공급량은 7.8 cm³/g-char·min로 고정하고 활성화시간은 2-5시간 변화시켜 활성탄 특성 변화를 실험하였다. Fig. 2에서와 같이 활성화 시간이 증가하는 동안 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 흡착력은 모두 증가하였다. 특히 4시간 이상 활성화할 경우 요오드 흡착력 1,400 mg/g 이상의 매우 큰 표면적을 가진 활성탄이 얻어졌다.

그러나 활성탄 수율의 경우는 2시간(68.9%), 3시간(59.7%), 4시간(53.7%), 5시간(43.0%)로 나타나 활성화 시간이 경과할수록 수율은 감소하였다. 따라서 활성화 수율을 고려하여 최적 활성화 시간은 3시간 이내로 하는 것이 경제적으로 유리 할 것이다.

활성탄 수율을 평균활성화 반응속도로 환산하면 0.11-0.16 g/g·h로 나타났다. 이는 Vicente 등[11]이 TGA에서 CO₂를 이용한 활성화의 반응속도 0.3 g/g·h보다는 낮은 값이었다. 본 실험에서는 배치 형태로 활성화를 시킴에 따라 CO₂ 접촉 저항이 커지므로 활성화 반응속도가 낮게 나타난 것으로 설명이 된다.

활성화 온도에 대한 실험은 7.8 cm³/g-char·min으로 이산화탄소를 일정하게 주입하면서 활성화 온도 750-900 °C 범위에서 등온으

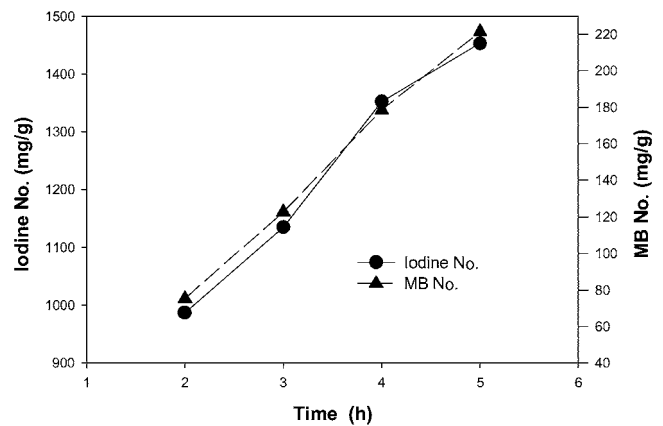


Fig. 2. Effect of activation time on the adsorption capacity.

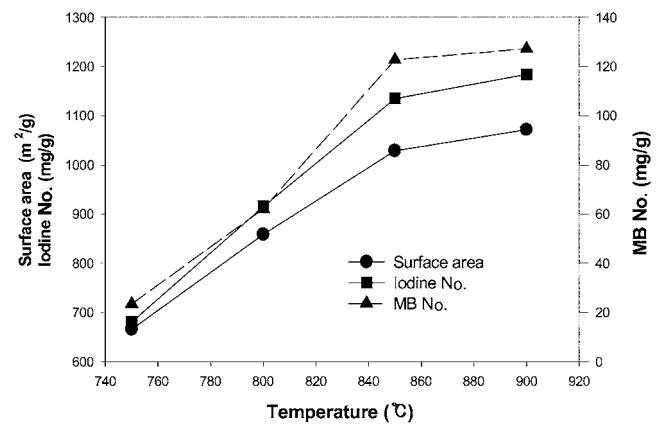


Fig. 3. Effect of activation temperature on the adsorption capacity.

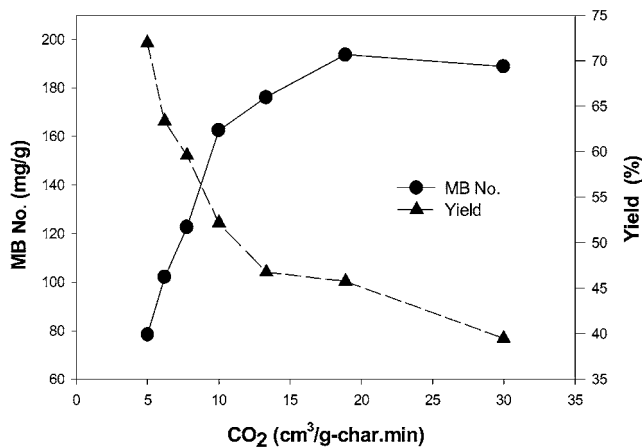
로 3시간 동안 활성화시키는 조건에서 행하였다.

Fig. 3에 활성화 온도에 따른 생성 활성탄의 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 흡착력 및 표면적의 변화를 나타내었다. 여기서 활성화 온도가 증가할수록 요오드 흡착력은 750 °C(680.8 mg/g), 800 °C(915.6 mg/g), 850 °C(1135.1 mg/g), 900 °C(1183.9 mg/g)로 증가하였다. 메틸렌 블루 흡착력은 750 °C(23.5 mg/g), 800 °C(62.2 mg/g), 850 °C(122.6 mg/g), 900 °C(127.3 mg/g)로 증가하였다. BET 표면적은 750 °C(666.1 m²/g), 800 °C(858.7 m²/g), 850 °C(1028.5 m²/g), 900 °C(1072.0 m²/g)로 증가하는 경향을 보였다. 요오드 흡착력과 표면적을 비교하면 요오드 흡착력의 증가는 표면적의 증가에서 기인한 것을 알 수 있다. 이는 활성화 과정을 통하여 만들어진 많은 미세 세공들의 생성이 비표면적 증가의 원인이 되었기 때문이다. 반응 온도가 상승함에 따라 비표면적의 증가가 완만해짐을 볼 수 있었는데, 이것은 세공의 확대와 병합현상이 함께 일어나기 때문이다.

Kim과 Hong[14]은 중국산 Dandong탄과 Fushun탄을 원료로 하여 활성탄을 제조하였는데, 이때 최대 요오드 흡착력은 880 °C에서 각각 1,069 mg/g과 1,030 mg/g으로 나타났다. 또, Lee 등[5]도 수증기 활성화법으로 활성탄을 제조하였는데 최대 비표면적 값으로 800 °C에서 1,100 m²/g인 활성탄을 제조하였다.

활성화 온도 변화에 따른 수율 변화를 살펴보면 750 °C(83.4%), 800 °C(74.2%), 850 °C(59.6%), 900 °C(47.6%)로 활성화 온도가 상승할수록 수율은 감소하는 경향을 보였다.

CO₂ 기체 유량이 활성탄 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여

Fig. 4. Effect of CO₂ amount on the adsorption capacity.

이산화탄소 유량을 5-30 cm³/g-char·min 범위에서 변화시키면서 850 °C에서 3시간 동안 대나무를 활성화 시켰다. Fig. 4에서와 같이 CO₂ 기체 공급량이 증가할수록 활성탄 수율은 71.9-39.5%로 지속적으로 감소하였으나 메틸렌블루 흡착력은 어느 정도 상승한 후 평형을 유지하는 경향을 보였다. 요오드 흡착력의 경우도 CO₂ 주입량 20 cm³/g-char·min 조건에서 최대값 1331.7 mg/g으로 나타났다.

3-2. 활성탄의 세공 구조 특성

Fig. 5는 여러 가지 활성화 온도에서 얻은 활성탄에 대한 질소 흡착등온선이다. 미세세공을 많이 가지고 있는 활성탄은 질소 흡착시험에서 평형에 도달하는데 비교적 많은 시간이 걸린다. 상대압력(P/P₀)이 0.1 부근에서 급속한 흡착량 변화가 생긴 것은 미세세공이 발달한 것을 의미하고, 활성화 온도가 증가할수록 질소 흡착량이 급속히 증가하였다.

Fig. 6은 활성화 온도 변화에 따른 BJH 식에 의한 중간세공과 거대세공의 누적 표면적 변화를 나타낸 것이다. 여기서 질소 흡착에 의한 중간세공 이상의 표면적 변화는 직경이 약 100 Å 이하에서 주로 일어났으며 그 이후에는 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. BJH 식에 의하여 구한 중간세공의 누적표면적은 800 °C(58.8 m²/g), 850 °C(77.9 m²/g), 900 °C(100.2 m²/g)으로 나타났다.

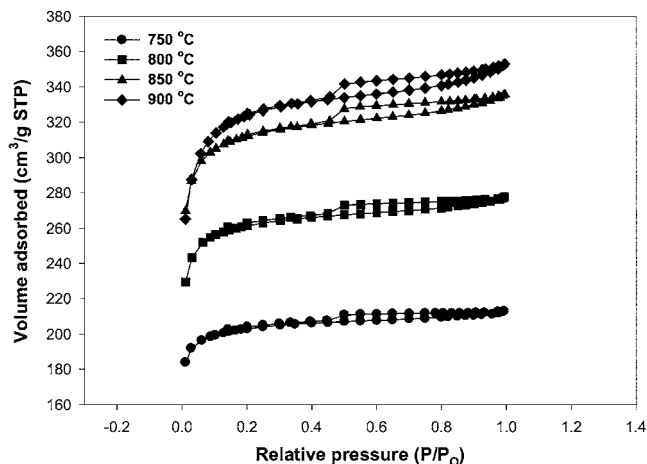
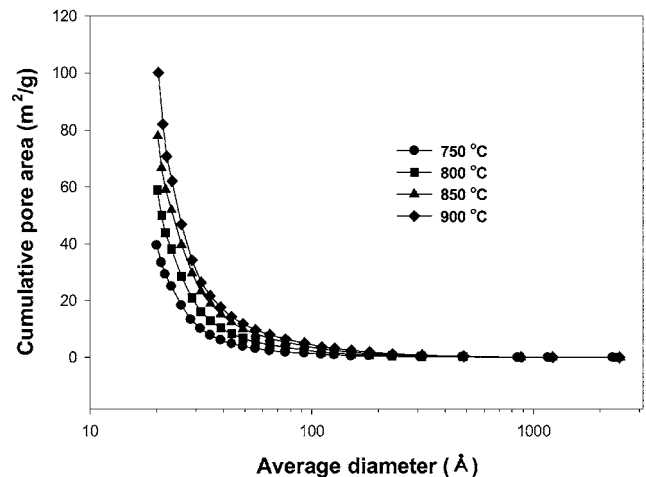
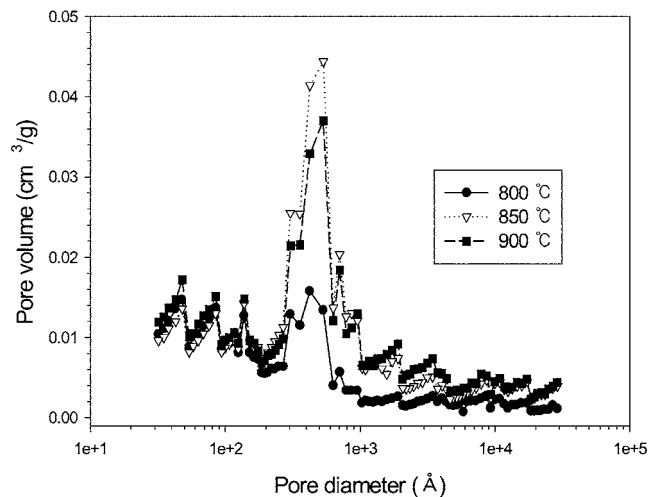
Fig. 5. Isothermal plot of activated carbon measured by N₂ adsorption at 77 K.Fig. 6. Cumulative pore volume of activated carbon measured by N₂ adsorption at 77 K.

Fig. 7. Pore volume distribution by mercury porosimetry.

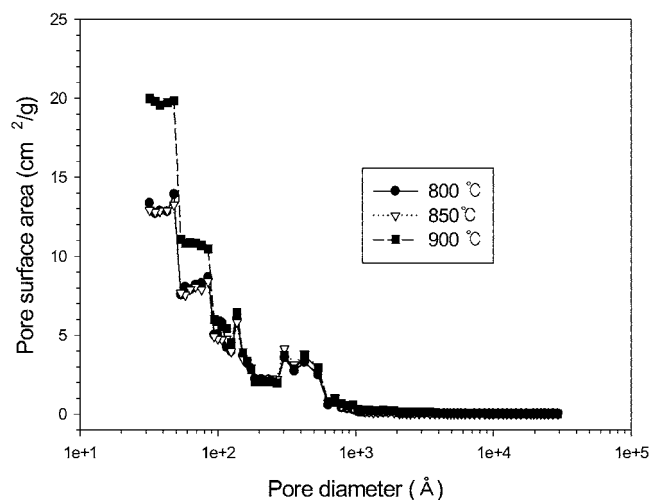


Fig. 8. Pore surface area distribution by mercury porosimetry.

질소흡착법에 의한 세공구조 특성은 미세세공과 중간세공 특성을 나타내므로, 활성화 온도를 달리한 활성탄 시료에 대한 중간세공과 거대세공 특성 변화를 mercury porosimetry법에 의하여 구한 결과가 Fig. 7과 Fig. 8과 같다. mercury porosimetry 측정치 중 60 psi 이하

Table 2. Pore volume and pore surface area

Temperature (°C)	N ₂ adsorption				Mercury porosimetry			
	Surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)		Surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)	
	Micropore	Mesopore	Micropore	Mesopore	Mesopore	Macropore	Mesopore	Macropore
800	743.4	114.6	0.354	0.05	178.4	6.58	0.4408	0.2097
850	875	153.2	0.415	0.07	177.4	8.2	0.4525	0.2509
900	842	230.4	0.400	0.09	232.0	10.34	0.5147	0.3982

의 압력에서 측정된 값은 시료 알갱이 사이의 체적 값이므로 제외하였다. 전체적으로 100-1,000 Å 사이 크기의 세공이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있으나 세공표면적은 100 Å 이하의 세공들에 의한 기여가 큰 것으로 나타났고, 활성화 온도가 높아질수록 100 Å 이하의 세공들의 표면적이 커지는 것을 알 수 있다.

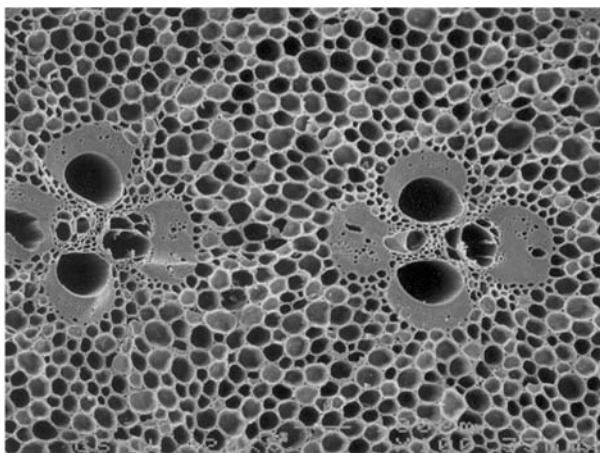
여러 분류자에 따라 미세세공, 중간세공, 거대세공의 분류가 차이가 나지만 IUPAC(international union of pure and applied chemistry)에서 결정한 바에 의하면 거대세공은 세공직경이 500 Å 이상, 중간세공은 20-500 Å, 미세세공은 20 Å 이하로 분류된다[15]. 따라서 이 분류법에 의하여 질소흡착법과 mercury porosimetry 법에 의하여 측정된 세공 표면적과 세공부피를 정리하면 Table 2와 같다. 여기서 N₂ adsorption의 미세세공과 중간세공은 t-plot 법에 의하여 구해진 값이다[16]. 활성화 온도가 증가할수록 거대세공이 차지하는 부

피 분율은 32.2%에서 43.6%로 증가하나 표면적에 기여하는 거대세공의 분율은 3.6%에서 4.3%로 큰 차이를 보이지 않았다. Lee 등[17]은 석탄과 참나무 및 코코넛 껍질 활성탄에 대한 세공 분석 결과 mercury porosimetry 측정에 의한 중간 및 거대세공 부피는 0.19-0.50 cm³/g의 값을 가졌으나 대나무 활성탄의 경우 0.65-0.91 cm³/g의 값을 가졌다. 대나무 최와 대나무 활성탄의 세공 표면에 대한 SEM 사진이 Fig. 9에 있다. 여기서 대나무최의 경우 성긴 구멍을 많이 가진 형태를 나타내며 활성화 과정을 거치면서 이 성긴 구멍이 확대되는 것을 알 수 있다. 이런 특성으로 인하여 대나무 활성탄은 중간세공과 거대세공의 부피가 큰 것을 알 수 있다. 이런 대나무 활성탄의 특성을 이용하면 생물활성탄 공정[8]에 유리하게 사용될 수 있을 것이다.

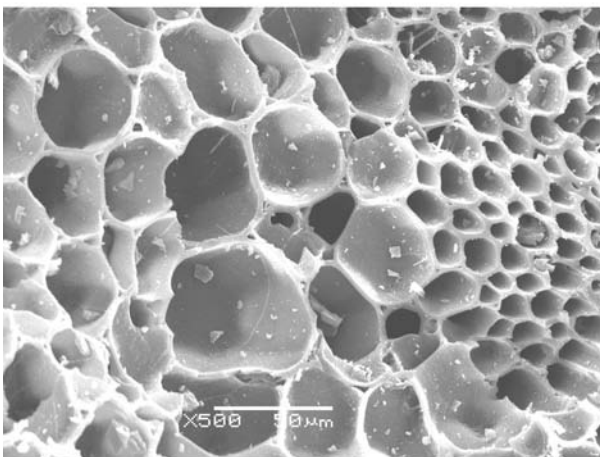
3-3. 활성탄의 CO₂ 흡착 특성

Fig. 10에는 CO₂ 20% 농도에서 흡착온도의 변화에 따라 CO₂ 흡착 특성을 나타내었다.

약 1분 이내에 CO₂ 흡착은 평형 값에 거의 도달되는 것을 볼 수 있다. 온도가 낮을수록 CO₂ 흡착량이 증가하는 전형적인 물리 흡착 특성을 나타내며 20 °C의 경우 활성탄 무게의 약 5% 무게의 CO₂를 흡착하였다. 칼슘계 흡착제를 사용한 Bak 등[18]의 고온 CO₂ 흡착 실험에서 생석회 흡착제의 경우 흡착제 무게의 46.4% 무게의 CO₂를 흡착하는 화학 흡착 특성을 나타내는 것에 비하여 다소 낮은 CO₂ 흡착 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 각 흡착온도와 흡착질의 농도 변화 실험에서 구한 포화 흡착량을 이용하여 얻은 CO₂ 등온 흡착 곡선을 Fig. 11에 나타내었다. 압력이 증가할수록 흡착량이 증가함을 보이고 있고, 흡착 온도가 상승함에 따라 포화흡착량은 감소하는 것을 알 수 있다. 20 °C에서 CO₂ 압력 684 mmHg(CO₂ 농



(a)



(b)

Fig. 9. The SEM photograph of bamboo char surface (a) and activated carbon surface (b).

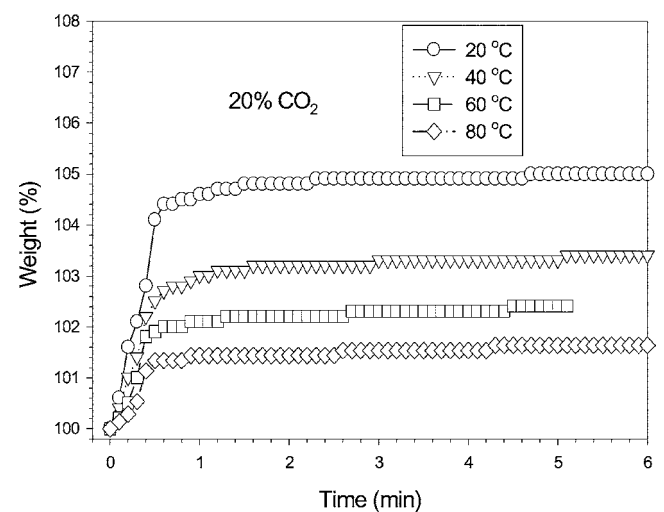


Fig. 10. Effect of adsorption temperature on the CO₂ adsorption capacity at various temperatures.

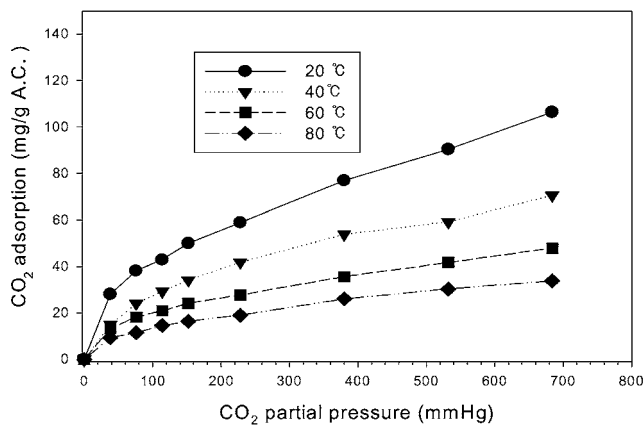


Fig. 11. Adsorption isotherm of CO₂.

도 90%)에서 106 mg/g의 CO₂(활성탄 무게의 10.6% 무게의 CO₂)를 흡착하였다.

Han[19]이 BPL 활성탄을 사용하여 20 °C에서의 CO₂ 흡착 실험에서 구한 포화흡착량은 76.6 mg/g이었다. Na 등[20]이 시판 활성탄을 사용한 CO₂ 흡착실험에서는 20 °C, 1기압에서 110 mg/g의 CO₂를 흡착하는 것으로 나타났다.

CO₂ 흡착실험 결과는 흡착등온선의 대표적인 6가지 형태 중 type I에 가까운 결과를 보였는데, 이러한 결과는 zeolite나 활성탄 등과 같이 노출된 세공이 미세세공이어서 낮은 압력에서도 흡착된 분자들에 의해 세공이 채워지는 경우에 볼 수 있는 등온선이다.

본 실험의 결과를 여러 가지 흡착 모델식에 적용시켜 보았다. Langmuir 흡착등온선 $q = q_m \frac{KP_A}{1 + KP_A}$ 의 경우, $q_m = 163.4$ mg/g, $K = 0.0027$ 의 값을 가졌고, Freundlich 흡착등온선 $q = KP_A^{1/n}$ 에서 $n = 2.19$, $K = 5.1642$ 의 값을 가졌다. Dubinin-Astakhov equation $q = q_m e^{\left(\frac{A}{E}\right)^{1/n}}$, $A = RT \ln \left(\frac{P_s}{P_A}\right)$ 에서는 $n = 2.48$, $q_m = 130.57$ mg/g, $E = 14.68$ kJ/mol의 값을 나타내었다.

여기서 q : CO₂ 흡착량, q_m : CO₂ 포화흡착량, K : Freundlich 흡착등온식 상수, n : 실험상수, P_A : CO₂ 분압(mmHg), P_s : CO₂ 포화압력(mmHg), E 는 characteristic energy of adsorption

이것은 Kawazoe와 Kawai[21]가 MSC를 시료로 하여 CO₂에 대한 흡착실험에서 구한 $n = 2.3$, $E = 11.34$ kJ/mol 값과 비교된다.

CO₂ 30% 농도에서 흡착온도 60 °C에서의 CO₂ 흡착과 250 °C에서 CO₂ 탈착 과정을 5회 연속적으로 실행하여 Fig. 12와 같은 결과를 얻었다. 여기서 1회 실험 결과 초기 대나무 활성탄 시료 무게를

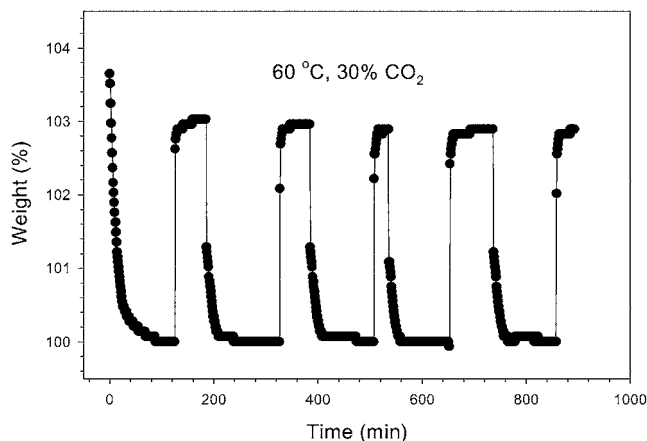


Fig. 12. 5 cyclic test of adsorption and desorption of CO₂.

기준으로 하여 3%까지 흡착이 이루어지고, 탈착과 흡착이 5회 연속으로 진행되는 동안 CO₂ 흡착량의 변화는 없는 것으로 나타났다. 칼슘계 흡착제를 사용한 Bak 등[18]의 고온 CO₂ 연속흡·탈착 실험에서 생석회 흡착제의 경우 연속흡·탈착이 10회 진행됨에 따라 흡착효율이 68%까지 떨어졌고, 전환율도 1회 사용시 0.63에서 점차 감소되어 10회 사용시 0.25까지 떨어졌다. 즉 CO₂ 탈착시의 세공 축소 현상으로 연속 사이클 실험에서 매 사이클 당 10-25% 정도의 CO₂ 화학흡착반응율이 감소하는 것으로 나타났다. 이에 비하여 대나무 활성탄의 CO₂ 흡착은 물리흡착으로 연속 사용성은 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

지구 온난화 기체인 CO₂를 활성화 기체로 이용하여 국내산 대나무를 원료로 한 활성탄 제조 실험을 하고, 이 대나무 활성탄의 CO₂ 흡착 제거 특성 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

활성화 시간에 의한 영향은 활성화 시간이 2-5시간으로 증가할수록 수율은 68.9%에서 43%로 떨어졌으나 요오드 흡착력은 1,000-1480.1 mg/g 메틸렌 블루 흡착력은 70-220 mg/g으로 증가하였다.

활성화 온도 750-900 °C에서 활성화 온도가 증가할수록 요오드 흡착력은 680.8-1183.9 mg/g과 메틸렌 블루 흡착력 23.5-127.3 mg/g 및 표면적은 666.1-1072.0 m²/g으로 증가하는 경향을 나타내었으나 활성탄 수율은 감소하였다. 850 °C일 때 수율 60% 이상, 요오드 흡착력 1,100 mg/g 이상을 나타내어 최적 활성화 온도이었다.

CO₂ 가스 공급량에 따라서는 CO₂ 가스량이 증가할수록 수율은 감소하고, 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 흡착력은 어느 정도 증가하다가 최대값을 가진 후 감소하였다. 850 °C, 3시간, CO₂ 공급량 18.9 cm³/g-char·min일 때 최대 성능을 가졌다.

활성화 온도가 증가할수록 대나무 활성탄의 세공체적 중 거대세공이 차지하는 부피 분율은 증가하나 표면적에 기여하는 거대세공의 분율은 큰 차이를 보이지 않았다.

20 °C에서 CO₂ 압력 684 mmHg(CO₂ 농도 90%)에서 106 mg/g의 CO₂(활성탄 무게의 10.6% 무게의 CO₂)를 흡착하였다. 5회 반복 실험시 CO₂ 흡착 특성 변화는 보이지 않았다.

감 사

본 연구는 중소기업청 산학연 컨소시엄 사업과 경상대학교 부속 공학연구원 학술연구재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Halmann, M. M., *Chemical fixation of carbon dioxide-Methods for recycling CO₂ into useful products*, CRC Press, Boca Raton (1993).
2. Yong, Z., Matta, V. and Rodrigues, A. E., "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature-a Review," *Separation Purification Technology*, **26**, 195-205(2002).
3. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J. and Cho, S. H., "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13x for CO₂ Recovery from Flue Gas by PSA," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(2), 591-598(1995).

4. Hassler, J. W., *Activated Carbon*, Chem. Pub(1963).
5. Lee, S. W., Na, Y. S., Kim, D. H., Ryu, D. C., Choi, R. H., Ryu, B. S. and Song, S. K., "Pore Characteristics of Anthracite-Based Activated Carbon According to Granulation Process," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 128-132(2002).
6. Yoon, H. S., Sung, J. S. and Park, J. H., "The Effect of Properties of China Coals on the Activated Carbon Characteristics," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(3), 263-269(1996).
7. Ko, Y. S. and Ahn, W. S., "Preparation and Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Korean Rice Hull," *HWAHAK KONGHAK*, **31**(6), 707-714(1993).
8. Choi, J. I., Lee, S. B. and Kim, D. Y., "A Study on the Preparation of GAC (Granular Activated Carbon) for BAC (Biological Activated Carbon) Process using Oak Wood," *J. of KSEE*, **22**(6), 1037-1044(2000).
9. Satya, P. M. and Krishnaiah, J. A. K., "Production of Activated Carbon from Coconut Shell Char in a Fluidized Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(9), 3625-3630(1997).
10. Tancredi, N., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J. and Rodriguez, J. J., "CO₂ Gasification of Eucalyptus Wood Chars," *Fuel*, **75**(B), 1505-1508(1996).
11. Vicente, G., Francisco, S. and Cristobal, V., "Penetration of Sodium Catalysts in Activated Carbon: Effect on the Porous Structure and Reactivity in Air, Carbon Dioxide and Steam," *FUEL*, **70**(9), 1083-1090(1991).
12. Lee, S. H., Chang, Y. H., Cho, B. R. and Kim, K. H., "Change in Pore Structure of Char by CO₂ Gasification," *HWAHAK KONGHAK*, **25**(6), 539-545(1987).
13. Korea Industrial Standard, KS M-1802, *Test methods for activated carbon*(1993).
14. Kim, S. C. and Hong, I. K., "Manufacturing and Physical Properties of Coal Based Activated Carbon," *J. of KSEE*, **20**(5), 745-754(1998).
15. Barrett, E. P., Joyner, L. S. and Halenda, P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computation from Nitrogen Isotherm," *J. Am. chem. soc.*, **73**(1), 373-380(1951).
16. Lowell, S. and Shields, E., *Powder surface area and porosity*, 3rd. ed., Chapman & Hall(1991).
17. Lee, S. W., Moon, J. C., Lee, C. H., Ryu, D. C., Choi, D. H., Ryu, B. S. and Song, S. K., "Analysis of Pore Characteristics Between Eommercial Activated Carbon and Domestic Anthracite-Based Activated Carbon," *J. of KSEE*, **23**(7), 1211-1218(2001).
18. Bak, Y. C., Cho, K. J. and Kim, S. B., "Reaction Characteristics of Calcium-Based Adsorbents for Bulk Separation of CO₂ in High-Temperature," *J. of KSEE*, **25**(5), 595-601(2003).
19. Han, N. W., "Correlation of Adsorption Equilibria of CO₂ on Activated Carbon," *Korea J. Chem. Eng.*, **2**(1), 63-68(1985).
20. Na, B. K., Koo, K. K., Eum, H. M., Lee, H. and Song, H. K., "CO₂ Recovery From Flue Gas by PSA Process using Activated Carbon," *Korea J. Chem. Eng.*, **18**(2), 220-227(2001).
21. Kawazoe, K. and Kawai, T., "Correlation of Adsorption Equilibrium Data of Various Gases and Vapors on Molecular-Sieving Carbon," *J. of Chemical Engineering of Japan*, **7**(3), 158-162(1974).